

УДК 665.658.2:504 (045)

<sup>1</sup>Д.О. Гуцуляк<sup>2</sup>Б.Ф. Кочірко<sup>3</sup>С.В. Бойченко, д-р техн. наук

# ОТРИМАННЯ ЕКОЛОГІЧНО ЧИСТОГО ВИСОКООКТАНОВОГО КОМПОНЕНТА БЕНЗИНУ КАТАЛІТИЧНИМ ГІДРУВАННЯМ БЕНЗОЛ-ТОЛУОЛ-КСИЛОЛЬНОЇ ФРАКЦІЇ

<sup>1,2</sup>Український науково-дослідний інститут нафтопереробної промисловості “МАСМА”,  
e-mail: ukrndimasma@svitonline.com<sup>3</sup>

Інститут екології та дизайну НАУ, e-mail: test@nau.edu.ua

*Описано процес гідрування бензол-толуол-ксилольної фракції коксохімічного виробництва для отримання екологічно чистого високооктанового компонента автомобільних бензинів. На підставі отриманих результатів досліджень рекомендовані оптимальні умови проведення процесу.*

## Вступ

Проблема забезпечення транспорту екологічно чистим паливом визнана, зокрема в США та країнах ЄС, проблемою національної безпеки, яка потребує запровадження невідкладних надзвичайних заходів [1].

Відмова від виробництва та використання етильованих бензинів призвела до того, що собівартість бензинів збільшилась, оскільки будь-який спосіб підвищення октанового числа (ОЧ) є дорожчим, ніж використання тетра-етил-свинцю. Збільшився вміст в автомобільних бензинах ароматичних вуглеводнів, а відтак, збільшився їх вміст у викидах автотранспорту. Таким чином, виключення токсичної етилової рідини із складу автомобільних бензинів призвело до зниження ОЧ загального бензинового фонду. У наш час можливості виробництва високооктанових бензинів забезпечуються технічними рішеннями за двома принциповими напрямками. Перший напрям передбачає використання нових ефективних нетоксичних антидетонаторів; другий – розробку модифікованого складу бензину із використанням алкілату, спиртів, метил-трет-бутилового ефіру та інших високооктанових компонентів [2; 3].

Нині основою для виробництва товарних автомобільних бензинів без вмісту свинцю є бензини каталітичного крекінгу та риформінгу [3]. Однак частка бензину каталітичного крекінгу у товарному бензині обмежена через високий вміст у ньому ненасичених вуглеводнів та сірки. Підвищення жорсткості процесу каталітичного риформінгу з метою отримання високооктанового компонента бензинів призводить до зростання вмісту в ньому нижчих ароматичних вуглеводнів [4]. Тому використання такого компонента в автомобільних бензинах значно погіршує їх екологічні властивості. У той самий час збільшення

споживання високооктанових бензинів та підвищення вимог до їх якості, в т. ч. за вмістом бензолу (не більше 1,0%) та ароматичних вуглеводнів (не більше 42,0%) за ТУУ 23.2-00152282-001-2004 “Бензини автомобільні неетиловані”, при обмежених інвестиціях у нафтопереробку стимулюють інтенсивні пошуки альтернативних нетоксичних антидетонаторів, високооктанових компонентів та їх сумішей. У даній статті розглянуто процес отримання екологічно чистого високооктанового компонента автомобільних бензинів шляхом гідрування суміші ароматичних вуглеводнів (бензолу-толуолу-ксилолу – побічних продуктів коксохімічного виробництва) в присутності нікель-хромового каталізатора.

## Постановка завдання

Завданням цієї роботи є дослідження процесу отримання екологічно чистого високооктанового компонента автомобільних бензинів, аналіз отриманих результатів та вибір оптимальних умов процесу для найбільш продуктивної роботи обладнання на виробництві.

## Вирішення поставленого завдання

Внесок окремих компонентів суміші в сумарне ОЧ палива не завжди пропорційний ОЧ чистого компонента, оскільки інколи при змішуванні різних компонентів та добавок може спостерігатись як значне підвищення ОЧ (синергізм – взаємне посилення властивостей компонентів в суміші), так і невеликий його приріст (антагонізм – несумісність компонентів у суміші) [5].

У зв'язку з викладеним потрібно враховувати ОЧ змішування (за дослідним методом) окремих компонентів у складі бензину:

Ароматичні вуглеводні:

– бензол.....99  
– толуол.....124

Нафтові вуглеводні:

– циклогексан.....110  
– метилциклогексан.....104

Наведені дані свідчать, що перетворення бензолу у циклогексан підвищує ОЧ продукту, а гідрування толуолу до метилциклогексану призводить до зменшення ОЧ, але значно покращує екологічні характеристики продукту [6; 7].

Дослідження процесу гідрування суміші ароматичних вуглеводнів (бензолу, толуолу, ксилолів, або БТК-фракція) коксохімічного виробництва проводилось в Українському науково-дослідному інституті нафтопереробки та нафтохімії “МАСМА” на лабораторній установці високого тиску зі стаціонарним шаром каталізатору.

Установка складається з:

- реактора;
- конденсатора-холодильника;
- сепаратора;
- газового лічильника;
- уловлювача;
- сировинної бюретки;
- помпи-дозатора;
- крапельниці;
- голчастих вентилів;
- манометрів.

Тиск водню на установці контролюється манометром, а температура у реакторі – термопарою з виносом показників на записуючий потенціометр, який розміщений на щиті. Для підтримки необхідного температурного режиму в реакторі по корпусу зроблено електричний нагрів.

У трубчастий реактор з нержавіючої сталі завантажували попередньо активований каталізатор в кількості 20 см<sup>3</sup> (розмір частинок 0,8–1,0 мм).

Для кращого розподілення парогазової суміші водню та вуглеводнів і створення ізотермічних умов каталізатор був розбавлений шматочками кварцу (50–80 см<sup>3</sup>).

Вихідна сировина (БТК-фракція) і водень подаються у реактор відповідно помпою-дозатором та через систему голчастих вентилів із водневого балону.

Реакційна суміш із реактора надходить у конденсатор-холодильник, де охолоджується до температури довілля.

З конденсатора-холодильника реакційна суміш подається у сепаратор, де відокремлюються газоподібні продукти від гідрогенізату.

Із сепаратора відбирається рідкий продукт, а газ надходить в уловлювач, де здійснюється додаткове відокремлювання рідких легких вуглеводнів від газу [2; 8].

Дослідження процесу гідрування БТК-фракції виконувалось у таких робочих умовах:

- діапазон температур 110–190°C;
- діапазон тисків 1–3 МПа;
- діапазон об'ємних швидкостей подачі 0,65 – 2,2 год<sup>-1</sup>.

Результати досліджень, наведених у табл. 1–3, показують:

Таблиця 1

Результати дослідження процесу гідрування БТК-фракції при  $T=170^{\circ}\text{C}$ ,  $P=2\text{ МПа}$ 

Вуглеводні та їх гомологи	Склад вуглеводнів					
	Вихідна суміш БТК	Об'ємна швидкість подачі сировини $W$ , год <sup>-1</sup>				
		0,65	0,85	1,3	1,95	2,2
Алкілбензоли:						
бензол	75,5	0,88	1,74	2,3	2,85	4,56
толуол	22,9	0,07	0,23	0,45	0,68	0,68
ксилоли	1,6	0,05	0,03	0,05	0,07	0,06
Нафтени:						
циклогексан	–	81,2	81,4	81,0	81,2	79,2
метилциклогексан	–	16,6	15,3	15,1	13,9	14,5
диметил- і етилциклогексан	–	1,2	1,3	1,1	1,3	1,0
Ступінь гідрування ароматичних вуглеводнів, %	–	99,0	98,0	97,2	96,4	94,7

Таблиця 2

Результати дослідження процесу гідрування БТК-фракції при  $W=0,65 \text{ год}^{-1}$ ,  $P=2 \text{ МПа}$ 

Вуглеводні та їх гомологи	Склад вуглеводнів, %				
	Вихідна суміш БТК	Температура $T$ , °C			
		110	150	170	190
Алкілбензоли:					
бензол	75,5	8,6	0,86	0,88	0,81
толуол	22,9	2,0	0,10	0,07	0,05
ксилоли	1,6	0,6	0,04	0,05	0,04
Нафтени:					
циклогексан	—	78,9	83,0	81,2	83,3
метилциклогексан	—	9,2	14,6	16,6	14,6
диметил- і етилциклогексан	—	0,7	1,4	1,2	1,2
Ступінь гідрування ароматичних вуглеводнів, %	—	88,8	99,0	99,0	99,1

Таблиця 3

Результати дослідження процесу гідрування БТК-фракції залежно від тиску водню,  $W = 0,65 \text{ год}^{-1}$ 

Вуглеводні та їх гомологи	Склад вуглеводнів, %				
	Вихідна суміш БТК	$T=150 \text{ °C}$		$T=170 \text{ °C}$	
		$P=1,0 \text{ МПа}$	$P=2,0 \text{ МПа}$	$P=2,0 \text{ МПа}$	$P=3,0 \text{ МПа}$
Алкілбензоли:					
бензол	75,5	1,0	0,86	0,88	0,93
толуол	22,9	0,2	0,10	0,07	0,09
ксилоли	1,6	0,1	0,04	0,05	0,08
Нафтени:					
циклогексан	—	84,1	83,0	81,2	80,6
метилциклогексан	—	13,0	14,6	16,6	17,2
диметил- і етилциклогексан	—	1,6	1,4	1,2	1,1
Ступінь гідрування ароматичних вуглеводнів, %	—	98,7	99,0	99,0	98,9

– збільшення об'ємної швидкості подачі сировини у реактор з 0,65 до 2,2  $\text{год}^{-1}$  призводить до зниження ступеня гідрування ароматичних вуглеводнів у нафтенів з масової частки 99% до масової частки 94,7%;

– оптимальною температурою технологічного процесу є температура 150–190°C;

– збільшення тиску водню з 1 до 3 МПа на ступінь гідрування ароматичних вуглеводнів суттєво не впливає.

Таким чином, на основі проведених досліджень для найбільш продуктивної роботи обладнання на виробництві рекомендуються такі умови (при постійному мольному співвідношенні водень/сировина=3):

– швидкість подачі сировини в реактор 2  $\text{год}^{-1}$ ;

– температура 150–190°C;

– тиск 1–3 МПа.

Деякі фізико-хімічні показники отриманого за таких умов продукту гідрування наведено у табл. 4.

Таблиця 4

## Характеристика продукту гідрування БТК-фракції

Показник	Значення
Детонаційна стійкість – октанове число за дослідним методом	105
Густина за 20°C, $\text{г/см}^3$	0,765
Фракційний склад, °C:	
початок кипіння	82
кінець кипіння	143
Вміст масової частки ароматичних вуглеводнів, %	4,5

Отриманий продукт гідрування БТК-фракції містить нафтенові вуглеводні (циклогексан, метилциклогексан, диметил- та етилциклогексан), які мають високі октанові числа за дослідним методом (104–110 од.) та при згоранні не утворюють канцерогенних сполук. Отже, цей продукт може використовуватися як екологічно чистий компонент моторних палив.

### Висновки

Велика кількість забруднюючих речовин, що утворюються внаслідок згорання автомобільних бензинів, спричиняє те, що серед вимог до бензинів, які останніми роками переглядаються та стають більш жорсткими, на перше місце висуваються екологічні. Особлива увага приділяється вмістові бензолу, який відноситься до категорії канцерогенних сполук. У зв'язку з цим важливе значення має розроблення нових способів облагородження бензинів та бензинових фракцій.

На основі експериментальних даних були визначені закономірності гідрування бензол-толуол-ксилольної фракції на нікель-хромовому каталізаторі та рекомендовані оптимальні умови ведення промислового процесу. Отриманий у результаті досліджень продукт характеризується високими антидетонаційними й екологічними властивостями та може бути використаний як екологічно чистий високооктановий компонент товарного автомобільного бензину.

Отже, розглянута проблема є досить актуальною, а висвітлений процес каталітичного гідрування бензол-толуол-ксилольної фракції є одним із перспективних напрямів, використання якого дає змогу поліпшення як антидетонаційних характеристик бензину, так і його екологічних та експлуатаційних властивостей.

### Список літератури

1. Кочірко Б., Кальченко М., Деркач Л. Каталітичний процес поліпшення екологічних характеристик автомобільних бензинів // Зб. тез доп. III наук.-техн. конф. "Поступ в нафтопереробній та нафтохімічній промисловості". – Л.: Львівська політехніка, 2004. – С. 35–36.
2. Кочірко Б., Деркач Л., Мартинюк М. Каталітичне гідрування суміші ароматичних вуглеводнів (бензолу, толуолу, ксилолу) коксохімічного виробництва // Зб. тез доп. III наук.-техн. конф. "Поступ в нафтопереробній та нафтохімічній промисловості". – Л.: Львівська політехніка, 2004. – С. 79–80.
3. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: Техника, 2001. – 384 с.
4. Братичак М.М., Гринишин О.Б. Технологія нафти та газу: Навч. посіб. – Л.: Львівська політехніка, 2002. – 180 с.
5. Онойченко С.Н., Емельянов В.Е., Крылов И.Ф. Современные и перспективные автомобильные бензины // Химия и технология топлив и масел. – 2003. – №6. – С. 3–6.
6. Направления развития производства топливной продукции / В.М. Моисеев, В.И. Гурдин, И.Д. Резниченко и др. // Химия и технология топлив и масел. – 2000. – №3. – С. 25–28.
7. Гуреев А.А., Жоров Ю.М., Смидович Е.В. Производство высокооктановых бензинов. – М.: Химия, 1981. – 224 с.
8. Данилов А.М. Присадки к топливам. Разработка и применение // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – №6. – С. 43–50.

Стаття надійшла до редакції 16.12.04.

Д.О. Гуцуляк, Б.Ф. Кочирко, С.В. Бойченко

Получение экологически чистого высокооктанового компонента бензина каталитическим гидрированием бензол-толуол-ксилольной фракции

Описан процесс гидрирования бензол-толуол-ксилольной фракции коксохимического производства для получения экологически чистого высокооктанового компонента автомобильных бензинов. На основании полученных результатов исследований рекомендованы оптимальные условия проведения процесса.

D.O. Hutsulyak, B.F. Kochirko, S.V. Boychenko

Hydrogenation of benzene-toluene-xylene fraction of coke-chemical production for a preparation of ecologically pure high octane component for vehicle gasoline

Process for a hydrogenation of benzene-toluene-xylene fraction of coke-chemical production for a preparation of ecologically pure high octane component for vehicle gasoline has been described. Based on the results obtained, optimal conditions for carrying out the process were recommended.